

DOCKET NO.: 259313US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yutaka MINAMI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/05042

INTERNATIONAL FILING DATE: April 21, 2003

FOR: PROCESS FOR PRODUCING HIGHLY FLOWABLE PROPYLENE POLYMER AND
HIGHLY FLOWABLE PROPYLENE POLYMER

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-120192	23 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/05042. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

Rec'd PCT/PTO 08 OCT 2004

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

OHTANI, Tamotsu
Bridgestone Toranomon BLDG. 6F.
25-2, Toranomon 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
Japan

Date of mailing (day/month/year) 17 July 2003 (17.07.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FI-1603	
International application No. PCT/JP03/05042	International filing date (day/month/year) 21 April 2003 (21.04.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 23 April 2002 (23.04.02)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
23 April 2002 (23.04.02)	2002-120192	JP	13 June 2003 (13.06.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Farid ABBOU

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Telephone No. (41-22) 338 8169

Rec'd PCT/PTO 08 OCT 2004

PCT/JP03/05042

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.04.03

#2
10/509339

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-120192

[ST.10/C]:

[JP2002-120192]

REC'D 13 JUN 2003

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

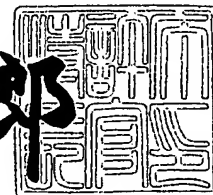
出光石油化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038953

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP1502

【提出日】 平成14年 4月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/06

【発明の名称】 高流動プロピレン系重合体の製造方法及び高流動プロピレン系重合体

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

【氏名】 南 裕

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

【氏名】 金丸 正実

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町1番1号

【氏名】 藤岡 東洋蔵

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 2 - 1 2 0 1 9 2

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【発明の名称】 高流動プロピレン系重合体の製造方法及び高流動プロピレン系重合体

【請求項1】 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを重合させることを特徴とする高流動プロピレン単独重合体の製造方法。

$$\begin{array}{ccccc}
 & & & E^1 & \\
 & & & / & \\
 A^1 & & & & \\
 & & & \backslash & \\
 & & & E^2 & \\
 & & A^2 & / & \\
 & & & \backslash & \\
 & & & &
 \end{array}
 \rightarrow MX_q Y_r \dots (I)$$

〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。

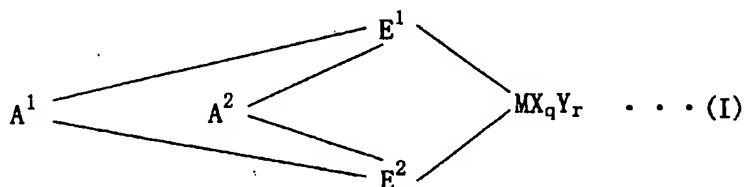
Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲ

ン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

qは1～5の整数で[(Mの原子価) - 2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

【請求項2】 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとを共重合させることを特徴とする高流動プロピレン系共重合体の製造方法。

【化2】



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$

、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

q は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 r は0～3の整数を示す。
。]

【請求項3】 下記の(1)～(3)を満たす高流動プロピレン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5
デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点(T_m-D)が0～120℃の結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数($[mm]$)が50～90モル%

【請求項4】 下記の(4)及び(5)を満たす請求項3に記載の高流動プロピレン系重合体。

(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が4以下

(5) GPC法により測定した重量平均分子量が10,000～100,000

【請求項5】 請求項3又は請求項4に記載の高流動プロピレン系重合体からなるプロピレン系改質剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高流動プロピレン系重合体の製造方法、プロピレン系重合体及び該重合体からなる改質剤に関するものである。

本発明の製造方法により得られるプロピレン系重合体は、ホットメルト剤、シーリング剤、樹脂・エラストマー改質剤、ワックスブレンド剤及びフィラーブレンド剤等の用途に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、分子量や結晶性が比較的低く、ホットメルト接着剤等として使用されるポリマーとして、プロピレン系単独重合体、あるいはプロピレン系と、エチレンやプロピレンを共重合させたオレフィン系ポリマーが知られている。しかしながら、このようなポリマーは、分子量分布及び組成分布が広いと、均一性に欠けるものであった。

又、非結晶性ポリアルファオレフィンも知られているが、分子量分布及び組成分布が広く、流動性と物性（弾性率）と二次加工性（融点）のバランスに欠けるものであった。

ところで、これまで、マグネシウム担持型チタン触媒によりプロピレン重合体が製造されているが（特開平 7-145205 号公報）組成が不均一でべたつきの発生や透明性の低下等物性に悪影響を与えていた。

この点に関しては、近年、メタロセン触媒により組成が均一で比較的分子量の低いプロピレン重合体を得られている。

例えば、W O O 1 / 9 6 4 9 0 号公報には、メタロセン触媒により製造されたプロピレン系重合体よりなるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂が開示されている。

プロピレン系重合体の重合触媒として、本発明の（A）成分である遷移金属化合物、及び該（A）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及びアルミノキサンから選ばれる助触媒からなる重合触媒が開示されている。

又、具体的に実施例で用いられているのは、アルミノキサンのみであり、組成が均一で、比較的分子量の低いプロピレン系重合体を得られるものの、重合活性は必ずしも高くない。

更に、この触媒系は、分子量に対する水素の影響が大きいと、プロピレン系重合体の低分子量化が困難である。

即ち、具体的に開示されているプロピレン単独重合体の極限粘度 $[\eta]$ （ dl/g ）は 0.5 程度に過ぎない。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で、且つ結晶性のプロピレン系重合体を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、(A) 特定の遷移金属化合物及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒を用いることにより、(B) 成分としてアルミノキサンを用いた場合と比較して、著しく高活性でプロピレン系重合体を製造することができ、得られたプロピレン系重合体は、分子量分布及び組成分布が適性で、流動性と物性（弾性率）と二次加工性（融点）のバランスが良好であることを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

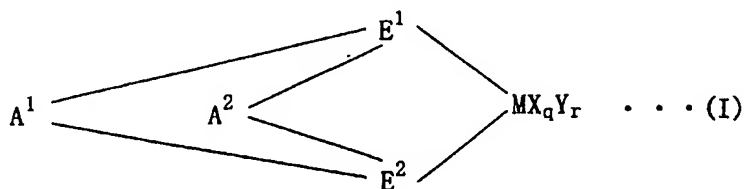
即ち、本発明は、以下のプロピレン系重合体の製造方法、プロピレン系重合体及び該重合体からなる改質剤を提供するものである。

【0005】

1. 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを重合させることを特徴とする高流動プロピレン単独重合体の製造方法。

【0006】

【化3】



【0007】

[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。

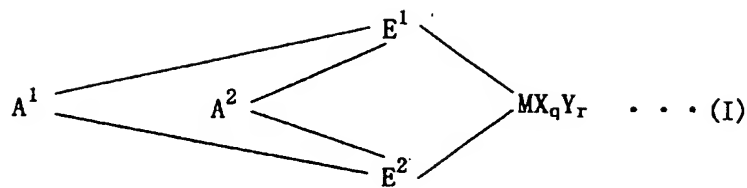
Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

qは1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。]

2. 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させることを特徴とする高流動プロピレン系共重合体の製造方法。

【0008】

【化4】



【0009】

[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{PR}^1-$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^1-$ 、 $-\text{BR}^1-$ 又は $-\text{AlR}^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

qは1～5の整数で[(Mの原子価) - 2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

3. 下記の(1)～(3)を満たす高流動プロピレン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5
デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 (T_m-D) が $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数 ($[mm]$) が $50\sim 90$ モル%.

4. 下記の (4) 及び (5) を満たす上記 3 に記載の高流動プロピレン系重合体

(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4 以下

(5) GPC 法により測定した重量平均分子量が $10,000\sim 100,000$

5. 上記 3 又は 4 に記載の高流動プロピレン系重合体からなるプロピレン系改質剤。

【0010】

【発明の実施の形態】

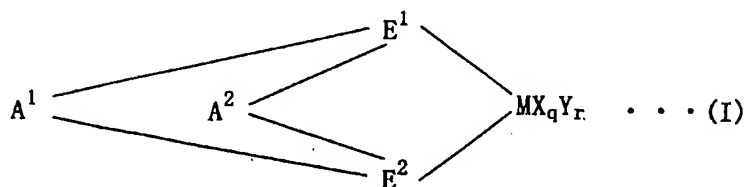
以下、プロピレン系重合体の製造方法 [1]、プロピレン系重合体 [2] 及びプロピレン系改質剤 [3] について詳しく説明する。

[1] プロピレン系重合体の製造方法

本発明におけるプロピレン系重合体の製造方法は、(A) 一般式 (I)

【0011】

【化 5】



【0012】

[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニ

ル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なっているもよく、 X は σ 結合性の配位子を示し、 X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なっているもよく、他の X 、 E^1 、 E^2 又は Y と架橋しているもよい。

Y はルイス塩基を示し、 Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なっているもよく、他の Y 、 E^1 、 E^2 又は X と架橋しているもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっているもよい。

q は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 r は0～3の整数を示す。
。]

で表される遷移金属化合物、及び(B)有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、(a)プロピレンを単独重合させる方法並びに(a')プロピレンとエチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンとを共重合させる方法である。

【0013】

上記一般式(I)において、 M は周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属等が挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性等の点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

E^1 及び E^2 はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基($-N<$)、ホスフィン基($-P<$)、炭化水素基($>CR-$ 、 $>$

C<] 及び珪素含有基 [$>SiR-$, $>Si<$] (但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。

又、 E^1 及び E^2 は互いに同一でも異なってもよい。この E^1 及び E^2 としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【0014】

又、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 及び E^2 又はYと架橋していてもよい。

該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基及び炭素数1～20のアシル基等が挙げられる。

一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のYや E^1 及び E^2 又はXと架橋していてもよい。

該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類及びチオエーテル類等を挙げることができる。

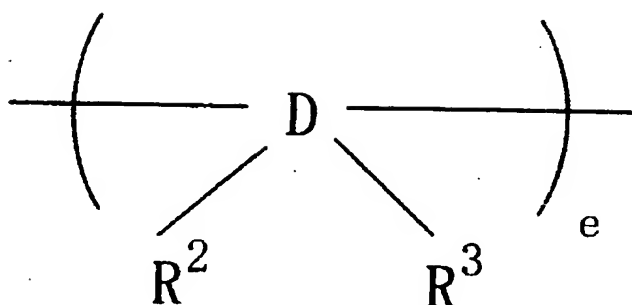
【0015】

次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

このような架橋基としては、例えば一般式

【0016】

【化6】



【0017】

(Dは炭素、珪素又はスズ、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なってもよく、又、互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基($\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基及びジフェニルジシリレン基等を挙げるができる。

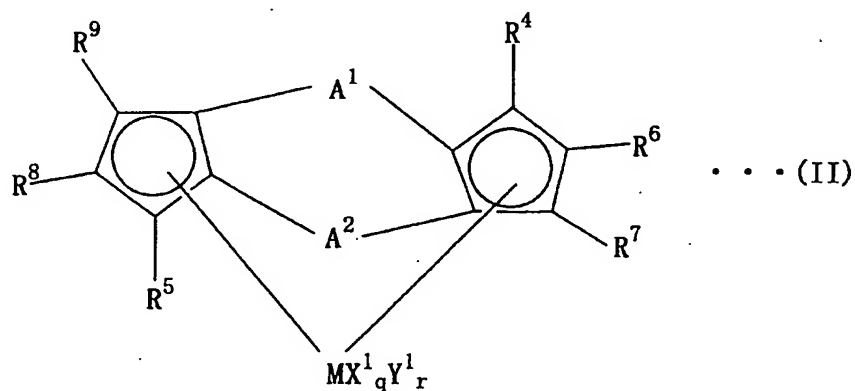
これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

qは1～5の整数で $[(\text{Mの原子価}) - 2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。

このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)

【0018】

【化7】



【0019】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、M, A^1 , A^2 , q 及び r は上記と同じである。X¹ は σ 結合性の配位子を示し、X¹ が複数ある場合、複数の X¹ は同じでも異なってもよく、他の X¹ 又は Y¹ と架橋していてもよい。

この X¹ の具体例としては、一般式 (I) の X の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

Y¹ はルイス塩基を示し、Y¹ が複数ある場合、複数の Y¹ は同じでも異なってもよく、他の Y¹ 又は X¹ と架橋していてもよい。

この Y¹ の具体例としては、一般式 (I) の Y の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

$R^4 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。

又、 $R^4 \sim R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

なかでも、 R^6 と R^7 は環を形成していること及び R^8 と R^9 は環を形成していることが好ましい。

R^4 及び R^5 としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

【0020】

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基に珪素を含むものが好ましい。

一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-メチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(5, 6-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ピ

ス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジ-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メチル-4-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2

-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン)

(2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' , 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' , 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' , 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' , 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' , 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' , 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' , 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' , 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリ

レン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロ
 ペンタジエニル) (3' -メチル-5' -イソプロピルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチ
 ルシリレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -メ
 チル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1
 , 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5
 -フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -フェニルシクロペンタ
 ジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1
 ' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3
 ' -メチル-5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(
 1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-
 5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピル
 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリ
 レン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペン
 タジエニル) (3' -メチル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリ
 デン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5
 ' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメ
 チルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタ
 ジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム
 ジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メ
 チル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プ
 ロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチル
 シリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタ
 ジエニル) (3' -メチル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-
 メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -フェニ
 ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリ
 レン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル

) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド
 , (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-5'-
 i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシク
 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン)
 (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル)
 (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ
 リド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-
 5'-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペ
 ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-
 メチレン) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メ
 チル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (
 1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3'-メチル-5'-i-
 プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペ
 ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-
 メチレン) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メ
 チル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (
 1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3'-メチル-5'-i-
 プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペ
 ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (
 2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (
 1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(イン
 デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (
 2, 1'-ジイソプロピルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリ
 ド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデ
 ニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2
 '-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (
 3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフ
 ェニルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメ
 チルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレ

ン) (2, 1' - ジフェニルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリル
 インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジイソプロピルシリレン)
 (2, 1' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' -
 ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデニル)
 ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -
 ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデニル)
 ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチ
 ルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、(1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - ジフェニル
 シリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、(1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリ
 レン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジフェニルシリレン)
) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジク
 ロリド、(1, 2' - ジイソプロピルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン)
) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジク
 ロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジイソプロピルシリレン)
) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジク
 ロリド、(1, 2' - ジイソプロピルシリレン) (2, 1' - ジイソプロピルシ
 リレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウ
 ムジクロリド等、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニ
 ウムに置換したものを挙げることができる。勿論これらに限定されるものではな
 い。

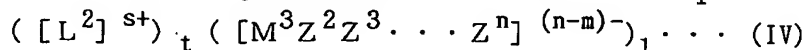
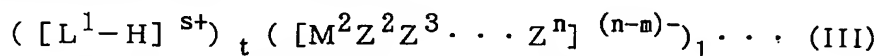
又、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

又、上記化合物において、(1, 2' -) (2, 1' -) が (1, 1' -) (2, 2' -) であってもよいが、(1, 2' -) (2, 1' -) の方が好ましい。

【0021】

(B) 有機ホウ素化合物として、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物又はルイス酸を挙げることができる。

複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては様々なものがあるが、例えば、下記一般式 (III) 又は (IV) で表される化合物を好適に使用することができる。



〔式 (III) 又は (IV) 中、 L^2 は後述の M^4 、 $R^{10}R^{11}M^5$ 又は R^{12}_3C であり、 L^1 はルイス塩基、 M^2 及び M^3 はホウ素、 M^4 は周期律表の 1 族及び 8 族～12 族から選ばれる金属、 M^5 は周期律表の 8 族～10 族から選ばれる金属、 $Z^2 \sim Z^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。

R^{10} 及び R^{11} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{12} はアルキル基を示す。

m は M^2 、 M^3 の原子価で 1～7 の整数、 n は 2～8 の整数、 s は L^1-H 、 L^2 のイオン価数で 1～7 の整数、 t は 1 以上の整数、 $1 = t \times s / (n - m)$ である。]

【0022】

M^2 及び M^3 はホウ素原子、 M^4 は周期律表の 1 族及び 8 族～12 族から選ばれる金属、具体例としては Ag 、 Cu 、 Na 、 Li などの各原子、 M^5 は周期律表の 8 族～10 族から選ばれる金属、具体例としては Fe 、 Co 、 Ni などの各原子が挙げられる。

$Z^2 \sim Z^n$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基等、アリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基等、炭素数 1～20 のアルキル基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、

2-エチルヘキシル基等、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、1,2-ジメチルフェニル基等、ハロゲンとしてF, Cl, Br, I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基等が挙げられる。

R^{10} 及び R^{11} のそれぞれで表される置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。

【0023】

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には、 $B(C_6F_5)_4^-$, $B(C_6HF_4)_4^-$, $B(C_6H_2F_3)_4^-$, $B(C_6H_3F_2)_4^-$, $B(C_6H_4F)_4^-$, $B(C_6CF_3F_4)_4^-$, $B(C_6H_5)_4^-$, BF_4^- 等が挙げられる。

又、金属カチオンとしては、 Cp_2Fe^+ , $(MeCp)_2Fe^+$, $(tBuCp)_2Fe^+$, $(Me_2Cp)_2Fe^+$, $(Me_3Cp)_2Fe^+$, $(Me_4Cp)_2Fe^+$, $(Me_5Cp)_2Fe^+$, Ag^+ , Na^+ , Li^+ 等が挙げられ、又、その他カチオンとしては、ピリジニウム、2,4-ジニトロ-N,N-ジエチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、p-ニトロアニリニウム、2,5-ジクロロアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、N,N-ジエチルアニリニウム等の窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム、トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム、トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウム等のカルベニウム化合物、 $CH_3PH_3^+$, $C_2H_5PH_3^+$, $C_3H_7PH_3^+$, $(CH_3)_2PH_2^+$, $(C_2H_5)_2PH_2^+$, $(C_3H_7)_2PH_2^+$, $(CH_3)_3PH^+$, $(C_2H_5)_3PH^+$, $(C_3H_7)_3PH^+$, $(CF_3)_3PH^+$, $(CH_3)_4P^+$, $(C_2H_5)_4P^+$, $(C_3H_7)_4P^+$ 等のアルキルフォスフィニウムイオン、及び $C_6H_5PH_3^+$, $(C_6H_5)_2PH_2^+$, $(C_6H_5)_3PH^+$, (

$\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$ 等のアリールフォスフォニウムイオン等が挙げられる。

本発明においては、上記金属カチオンとアニオンの任意の組み合わせによる配位錯化合物が挙げられる。

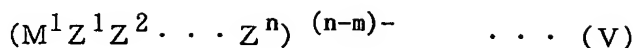
【0024】

一般式 (III) 及び (IV) の化合物の中で、具体的には、下記のを特に好適に使用できる。

一般式 (III) の化合物としては、例えば、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ (n-ブチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ (n-ブチル) アンモニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピリジニウム、テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピロリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸N, N-ジメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム等が挙げられる。

一方、一般式 (IV) の化合物としては、例えば、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸アセチルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸シアノフェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル、テトラフルオロ硼酸銀等が挙げられる。

好適な配位錯化合物としては非配位性アニオンと置換トリアリールカルベニウムとからなるものであって、該非配位性アニオンとしては、例えば、一般式 (V)



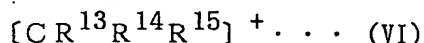
[式中、 M^1 はホウ素、 $Z^1 \sim Z^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基（ハロゲン置換アリール基を含む）、アルキルアリール基、アリーラルキル基、置換アルキル基及び有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 m は M^1 の原子価で1あり、 n は2～8の整数である。]

で表されるものを挙げることができる。

【0025】

又、一般にカルボランと呼ばれる化合物も非配位性アニオンである。

一方、置換トリアリールカルベニウムとしては、例えば一般式 (VI)

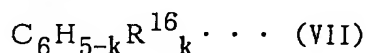


で表わされるものを挙げるができる。

上記一般式 (VI) における R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれフェニル基、置換フェニル基、ナフチル基及びアントラセニル基等のアリール基であって、それらは互いに同一であっても、異なってもよいが、その中の少なくとも一つは、置換フェニル基、ナフチル基又はアントラセニル基である。

【0026】

該置換フェニル基は、例えば、一般式 (VII)



で表わすことができる。

一般式 (VII) における R^{16} は、炭素数1～10のヒドロカルビル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基及びハロゲン原子を示し、 k は1～5の整数である。 k が2以上の場合、複数の R^{16} は同一であってもよく、異なってもよい。

【0027】

上記一般式 (V) で表される非配位性アニオンの具体例としては、テトラ（フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（

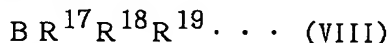
トリフルオロメチルフェニル) ボレート, テトラ (トルイル) ボレート, テトラ (キシリル) ボレート, (トリフェニル, ペンタフルオロフェニル) ボレート, [トリス (ペンタフルオロフェニル), フェニル] ボレート, トリデカヒドライドー 7, 8 - ジカルバウンデカボレート等を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

一方、上記一般式 (VI) で表される置換トリアリールカルベニウムの具体例としては、トリ (トルイル) カルベニウム, トリ (メトキシフェニル) カルベニウム, トリ (クロロフェニル) カルベニウム, トリ (フルオロフェニル) カルベニウム, トリ (キシリル) カルベニウム, [ジ (トルイル), フェニル] カルベニウム, [ジ (メトキシフェニル), フェニル] カルベニウム, [ジ (クロロフェニル), フェニル] カルベニウム, [トルイル, ジ (フェニル)] カルベニウム, [メトキシフェニル, ジ (フェニル)] カルベニウム, [クロロフェニル, ジ (フェニル)] カルベニウム等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

又、本発明の触媒の (B) 成分である有機ホウ素化合物としては、下記一般式 (VIII)



[式中、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基または炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基である。]

で表される化合物を挙げることでもでき、ホウ素に置換基としてアルキル基又はアリール基が結合したホウ素化合物であれば特に制限されるものではなく、いずれのものでも使用できる。

ここで、アルキル基としては、ハロゲン置換アルキル基をも包含し、又アリール基としてはハロゲン置換アリール基、アルキル置換アリール基をも包含するものである。

【 0 0 3 0 】

上記一般式 (VIII) 中の R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基または炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基を示し、具体例には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、イソアミル基、イソブチル基、オク

チル基, 2-エチルヘキシル基などのアルキル基あるいはフェニル基, フルオロフェニル基, トリル基, キシリル基, ベンジル基等のアリール基である。

尚、ここで $R^{17} \sim R^{19}$ は、互いに同じであっても異なってもよい。

【0031】

このような一般式(VIII)で表される有機ホウ素化合物の具体例としては、トリフェニルホウ素, トリ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ホウ素, トリ(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ホウ素, トリ(3, 4, 6-トリフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 3-ジフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 6-ジフルオロフェニル)ホウ素, トリ(3, 5-ジフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 5-ジフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2-フルオロフェニル)ホウ素, トリ(3-フルオロフェニル)ホウ素, トリ(4-フルオロフェニル)ホウ素, トリ〔3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル〕ホウ素, トリ〔(4-フルオロメチル)フェニル〕ホウ素, ジエチルホウ素, ジエチルブチルホウ素, トリメチルホウ素, トリエチルホウ素, トリ(n-ブチル)ホウ素, トリ(トリフルオロメチル)ホウ素, トリ(ペンタフルオロエチル)ホウ素, トリ(ノナフルオロブチル)ホウ素, トリ(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ホウ素, トリ(3, 5-ジフルオロフェニル)ホウ素, ジ(ペンタフルオロフェニル)フルオロホウ素, ジフェニルフルオロホウ素, ジ(ペンタフルオロフェニル)クロロホウ素, ジメチルフルオロホウ素, ジエチルフルオロホウ素, ジ(n-ブチル)フルオロホウ素, (ペンタフルオロフェニル)ジフルオロホウ素, フェニルフルオロホウ素, (ペンタフルオロフェニル)ジクロロホウ素, メチルジフルオロホウ素, エチルジフルオロホウ素, (n-ブチル)ジフルオロホウ素等が挙げられる。

これらの中では、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素が特に好ましい。

(A)成分と(B)成分との使用割合は、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは1:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱す

る場合は、単位質量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、実用的でない。

【0032】

本発明の製造方法における重合用触媒は、上記（A）成分及び（B）成分に加えて（C）成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（IX）



〔式中、 R^{20} は炭素数1～10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1～3の整数である〕

で示される化合物が用いられる。

前記一般式（IX）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド及びエチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0033】

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明の製造方法においては、上述した（A）成分、（B）成分及び（C）成分を用いて予備接触を行なうこともできる。

予備接触は、（A）成分に、例えば、（B）成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である（B）成分の使用割合の低減等、触媒コストの低減に効果的である。

又、更に、（A）成分と（B）成分を接触させることにより、上記効果と共に、分子量向上効果も見られる。

又、予備接触温度は、通常 -20°C ～ 200°C 、好ましくは -10°C ～ 150

で、より好ましくは、0℃～80℃である。

予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

【0034】

前記（A）触媒成分と（C）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1：1～1：10000、より好ましくは1：5～1：2500の範囲が望ましい。

該（C）触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

担体に担持することによって、工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

【0035】

本発明のプロピレン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、又はプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとを共重合させることにより製造される。

炭素数4～20の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセン等が挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法及び懸濁重合法等のいずれの方法を用いてもよい。

【0036】

重合条件については、重合温度は通常 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ である。

又、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1\sim 10^8$ 、特に $100\sim 10^5$ となることが好ましい。

更に、重合時間は通常5分 \sim 10時間、反応圧力は好ましくは常圧 $\sim 20\text{MPa (gauge)}$ 、更に好ましくは常圧 $\sim 10\text{MPa (gauge)}$ である。

【0037】

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量及び重合温度の選択、更には、水素存在下での重合等がある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びオクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム及びジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。

又、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0038】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数4 \sim 20の α -オレフィン、又はこれらの混合物等を挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

【0039】

又、予備重合温度は、通常 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素及びモノマー等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。

又、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135°C デカリン中で測定)が 0.2 デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分 1 ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1\sim 10000$ g、特に $10\sim 1000$ gとなるように条件を調整することが望ましい。

【0040】

[2] プロピレン系重合体

本発明のプロピレン系重合体は、下記の(1)～(3)を要件とするものである。

(1) テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01\sim 0.5$ デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点(T_m-D)が $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数($[mm]$)が $50\sim 90$ モル%

【0041】

本発明のプロピレン系重合体は、テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01\sim 0.5$ デシリットル/gのものであり、この極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは $0.1\sim 0.5$ デシリットル/g、特に好ましくは $0.2\sim 0.4$ デシリットル/gである。

極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 デシリットル/g未満では、十分な接着強度が得られないことがある。

0.5 デシリットル/gを超えると、流動性が低下するため塗工性や塗布性が

不良となることがある。

本発明のプロピレン系重合体は、融点 (T_m-D) が軟質性の点から示差走査熱量計 (DSC) で $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂であることを必要とするものであり、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

尚、 T_m-D は、DSC 測定により求める。

即ち、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製、DSC-7) を用い、試料 10mg を窒素雰囲気下 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点: T_m-D である。

本発明において、結晶性樹脂とは、上記 T_m-D が観測される樹脂のことをいう。

【0042】

本発明において、メソペンタッド分率 (mmmm) は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により報告された「Macromolecules, 69 25 (1973)」で提案された方法に準拠して求めた。

即ち、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ (プロピレン) 分子中のメソペンタッド分率を求めた。

この値が大きくなると、立体規則性が高くなることを意味する。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置: 日本電子 (株) 製 JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 装置

方法: プロトン完全デカップリング法

濃度: $220\text{mg}/\text{ミリリットル}$

溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの 90:10 (容量比)

混合溶媒

温度: 130°C

パルス幅: 45°

パルス繰り返し時間: 4 秒

積算: 10000 回

本発明において、立体規則性指数 ($[mm]$) は、前記の日本電子 (株) 製 J

NM-EX400型装置を用い、 ^{13}C -NMRスペクトルを前記の条件と同様にして測定し、プロピレン連鎖のメソトリアド（[mm]）分率を測定して求めた値である。

【0043】

立体規則性指数（[mm]）の値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。

本発明のプロピレン系重合体は、立体規則性指数（[mm]）が50～90モル％であり、好ましくは60～90モル％、更に好ましくは60～80モル％である。

立体規則性指数（[mm]）が50モル％未満では、べたつきが発生する恐れがあり、90モル％を超えると、二次加工性が低下する恐れがある。

ここで、メソペンタッド分率（mmmm）は、20～80％であることが好ましく、30～70％であると更に好ましく、60～70％であると最も好ましい。

メソペンタッド分率が20％未満の場合、べたつきが発生するおそれがあり、80％を超えると、二次加工性が低下する。

更に、本発明のプロピレン系重合体は、上記の（1）～（3）の要件の他に、（4）ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が4以下

（5）GPC法により測定した重量平均分子量が10,000～100,000の要件を満足するものである。

GPC法により測定した分子量分布（ M_w/M_n ）は、より好ましくは3.5以下、特に好ましくは3.0以下である。

分子量分布（ M_w/M_n ）が4を超えるとべたつきが発生することがある。

又、GPC法により測定した重量平均分子量は、好ましくは、10,000～50,000である。

M_w が10,000未満では、べたつきが発生することがある。

又、100,000を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。

【0044】

尚、上記Mw/Mnは、GPC法により、下記の装置及び条件で測定した重量平均分子量Mw及び数平均分子量Mnより算出した値である。

GPC測定装置

カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT
検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
測定温度 : 145℃
流速 : 1.0ミリリットル/分
試料濃度 : 2.2mg/ミリリットル
注入量 : 160マイクロリットル
検量線 : Universal Calibration
解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

【0045】

本発明のプロピレン系重合体が共重合体である場合、ランダム共重合体が好ましい。

又、プロピレンから得られる構造単位は90%モル以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

プロピレンに由来する構造単位が90モル%未満の場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

前記プロピレン系重合体が共重合体である場合のアルファオレフィン含有量は、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で¹³C-NMRスペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

【0046】

試料濃度 : 220mg/NMR溶液 3ミリリットル
NMR溶液 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d₆の90:10
(容量比) 混合溶媒
測定温度 : 130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：10秒

積算回数：4000回

【0047】

本発明のプロピレン系重合体が単独重合体である場合、上述した製造方法（a）により好適に製造することができる。

又、本発明のプロピレン系重合体が共重合体である場合、上述した製造方法（a'）により好適に製造することができる。

【0048】

〔3〕プロピレン系改質剤

本発明のプロピレン系改質剤は、前記のプロピレン系重合体からなる改質剤である。

本発明のプロピレン系改質剤は、低融点で軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与えることができるという特徴がある。

即ち、本発明のプロピレン系改質剤は、前記したようにプロピレン単独重合体、プロピレン系共重合体が特定のものであり、特にポリプロピレン連鎖部分に結晶性の部分が若干存在するので、従来の改質剤である軟質ポリオレフィン樹脂に比較してべたつきが少なく、相溶性に優れる。

更に、本発明のプロピレン系改質剤はポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂との相溶性に優れる。

その結果、従来の改質剤であるエチレン系ゴム等を用いる場合に比べ、表面特性（べたつき等）の低下が少なく、透明性が高い。

以上のような特徴があり、本発明のプロピレン系改質剤は、柔軟性、透明性の物性改良剤として好適に使用することができる。更に、ヒートシール性及びホットタック性の改良剤として好適に使用することができる。

【0049】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら

の実施例により何ら制限されるものではない。

まず、本発明の製造方法により得られたプロピレン系重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

(1) メソペンタッド分率及び立体規則性指数の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(2) 極限粘度 $[\eta]$ の測定

(株) 離合社の VMR-053 型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中 135℃において測定した。

(3) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(4) DSC 測定 (融点: T_m-D の測定)

明細書本文中に記載した方法により測定した。

即ち、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製、DSC-7) を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下、 -10°C で 5 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点: T_m-D とした。

【0050】

実施例 1

①触媒調製

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの製造
シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0 g (6.97 ミリモル) を THF (テトラヒドロフラン) 50 ミリリットルに溶解し -78°C に冷却する。

ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 ミリリットル (14.2 ミリモル) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去しエーテル 50 ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2

、1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)を3.04 g (5.88ミリモル)を得た(収率84%)。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)を3.04 g (5.88ミリモル)とエーテル50ミリリットルを入れる。

-78℃に冷却しn-BuLiのヘキサン溶液(1.54M、7.6ミリリットル(1.7ミリモル))を滴下した。室温に上げ12時間攪拌後、エーテルを留去した。

得られた固体をヘキサン40ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として3.06グラム(5.07ミリモル)を得た(収率73%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz、THF-d₈) による測定の結果は、 δ 0.04 (s、18H、トリメチルシリル)；0.48 (s、12H、ジメチルシリレン)；1.10 (t、6H、メチル)；2.59 (s、4H、メチレン)；3.38 (q、4H、メチレン)、6.2-7.7 (m、8H、Ar-H)であった。

窒素気流下で得られたリチウム塩をトルエン50ミリリットルに溶解した。

-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2 g (5.1ミリモル)のトルエン(20ミリリットル)懸濁液を滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.9 g (1.33ミリモル)を得た(収率26%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz、CDCl₃) による測定の結果は、 δ 0.0 (s、18H、トリメチルシリル)；1.02, 1.12 (s、12H、ジメチルシリレン)；2.51 (dd、4H、メチレン)；7.1-7.6 (m、8H、Ar-H)であった。

【0051】

②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモル、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド0.2マイクロモルを加え、更に、水素0.2Paを導入し、プロピレンを導入して全圧を0.8MPaとして、70℃で30分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、プロピレン系重合体を110gを得た。

得られたプロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.43デシリットル/g、 T_m-D は86℃、立体規則性(メソペンタッド分率)(mmmm)は、43モル%、立体規則性指数([mm])は62モル%であった。

【0052】

実施例2

①重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン400ミリリットル、ブテン-1を20ml、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモル及び実施例1で調製した(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド0.2マイクロモルを加え、更に、水素0.2Paを導入し、プロピレンを導入し全圧を0.8MPaとして、70℃で15分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、プロピレン系重合体を57gを得た。

得られたプロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.41デシリットル/g、1-ブテン含有量は8モル%、 T_m-D は50℃、立体規則性指数([mm])は63モル%であった。

【 0 0 5 3 】

実施例 3

①重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレープに、ヘプタン 4 0 0 ミリリットル、1-オクテン 1 0 m l、トリイソブチルアルミニウム 0. 5 ミリモル、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 0. 8 マイクロモル、実施例 1 で調製した (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 0. 2 マイクロモルを加え、更に、水素 0. 2 P a を導入し、プロピレンを導入し全圧を 0. 8 M P a として、7 0 °C で 3 0 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、プロピレン系重合体を 3 5 g を得た。

得られたプロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0. 4 2 デシリットル / g、1-オクテン含有量は 4 モル%、 T_m-D は 4 9 °C、立体規則性指数 $[mm]$ は 6 1 モル%であった。

【 0 0 5 4 】

比較例 1

実施例 1 において、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 0. 8 マイクロモルをメチルアルミノキサン 0. 2 ミルモルに変更した以外は、実施例 1 と同様にして 3 0 分間重合を行ない、同様に乾燥させることにより、プロピレン系重合体 5 g を得た。

得られたプロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0. 7 デシリットル / g、 T_m-D は 7 0 °C、立体規則性 (メソペンタッド分率) (mmmm) は、4 4 モル%、立体規則性指数 $[mm]$ は 6 2 モル%であった。

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】

本発明によれば、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で柔軟性の高いプロピレン系重合体を製造することができる。又、本発明のプロピレン系改質剤は、軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成

特2002-120192

形体を与える。

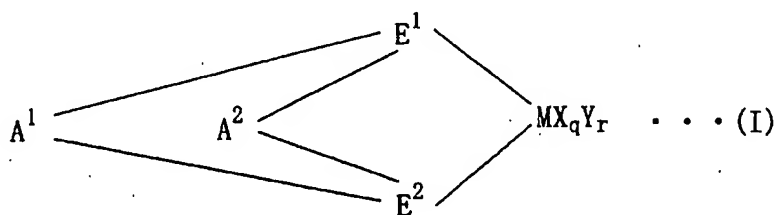
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高流動プロピレン系重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A) 下記式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、(a) プロピレンを重合させる高流動プロピレン単独重合体の製造方法、並びに (a') プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ～ 20 α -オレフィンを共重合させる高流動プロピレン系共重合体の製造方法である。

【化 1】



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素、 E^1 及び E^2 は置換インデニル基等から選ばれる配位子、Xは σ 結合性の配位子、Yはルイス塩基、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基、qは1～5の整数で[(Mの原子価) - 2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

【選択図】 なし

特2002-120192

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 2000年 6月30日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.